PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-046099

(43) Date of publication of application: 17.02.1998

(51)Int.CI.

C09D133/06 C09D125/08 // C08F 2/22 C08F 2/26 C08F 2/30 C08F220/10 (C08F220/10 C08F212:08 C08F220:04 C08F220:56

(21)Application number: 08-232418

31.07.1996

(71)Applicant: HOECHST GOSEI KK

(72)Inventor: MATSUMOTO KEIKO

SUZUKI HIDEYUKI

(54) LOW POLLUTION TYPE EMULSION FOR SINGLE LAYER ELASTIC COATING

(57)Abstract:

(22)Date of filing:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an emulsion low in rain drop pollutivity and large in initial water resistance.

SOLUTION: 95–30 pts.wt. of a 1–12C acryl group-containing (meth)acrylic acid alkyl ester, 5–70 pts.wt. of styrene, 0.5–10.0 pts.wt. of an unsaturated carboxylic acid, and 0.5–10.0 pts.wt. of an amide group-containing acrylic monomer and emulsion-copolymerized in the presence of a polymerizable anionic surfactant and a polymerizable nonionic surfactant in a total amount of 0.5–10.0wt.% based on the whole monomer amount to obtain the low pollution type emulsion used for single layer elastic coating materials and having a glass transition point of –20 to 30° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-46099

(43)公開日 平成10年(1998)2月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI					技術表示箇所
C 0 9 D 133/06	PFY		C 0 9	D 13	3/06		PFY	
125/08	PFB			12	5/08		PFB	
// C08F 2/22	MBY		C 0 8	F :	2/22		MBY	
2/26	MBU			;	2/26		MBU	
2/30	MBY			:	2/30		мвү	
		審査請求	未請求	請求項	の数4	書面	(全 8 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特願平8-232418		(71) 出	人類と	000113	148		
	•				ヘキス	卜合成	株式会社	
(22)出顧日	平成8年(1996)7	月31日			東京都	港区新	橋2丁目2番	9号
			(72) 発	明者	松本	恵光		
					静岡県	小笠郡	大東町千英35	3-7 ヘキス
					卜合成	株式会	社静岡研究所	内
			(72) 発	明者	鈴木	英之		
					静岡県	小笠郡	大東町千英35	3-7 ヘキス
					ト合成	株式会	社静岡研究所	内
			(74) (1	人更为	弁理士	渡辺	秀夫	

(54) 【発明の名称】 低汚染型単層弾性塗料用エマルジョン

(57)【要約】

【課題】 雨だれ汚染性が低く、初期耐水性の大きいエマルジョンを提供する。

【解決手段】 炭素数1~12のアルキル基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル 95~30重量部、スチレン 5~70重量部、不飽和カルボン酸 0.5~10.0重量部、アミド基含有アクリル系単量体 0.5~10.0重量部、からなる全単量体に対し0.5~10.0重量%の重合性アニオン性界面活性剤及び重合性ノニオン性界面活性剤の両界面活性剤を用いて乳化重合して得たガラス転移点-20~30℃の低汚染型単層弾性塗料用エマルジョンである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数1~12のアルキル基含有(メタ)アクリル酸アルキ ルエステル

スチレン

不飽和カルボン酸 アミド基含有アクリル系単量体

からなる全単量体に対し0.5~10.0重量%の重合 剤の両界面活性剤を用いて乳化重合して得たガラス転移 点-20~30℃の低汚染型単層弾性塗料用エマルジョ

【請求項2】 炭素数1~12のアルキル基含有(メ タ) アクリル酸アルキルエステルが (メタ) アクリル酸 メチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル 酸2-エチルヘキシルから選んだ1または2以上であ る、請求項1に記載された低汚染型単層弾性塗料用エマ ルジョン。

【請求項3】 アミド基含有アクリル系単量体がアクリ ルアミド及び/またはメタアクリルアミドである、請求 項1または2に記載された低汚染型単層弾性塗料用エマ ルジョン。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項に記載 された共単量体にヒドロキシル基含有不飽和単量体、ア ルコキシシリル基含有不飽和単量体、グリシジル基含有 不飽和単量体、アセトアセチル基含有不飽和単量体のう ち1または2以上を加えて共重合した低汚染型単層弾性 塗料用エマルジョン。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は単層弾性塗料のバイ ンダーとなる合成樹脂エマルジョンに関するもので、こ のエマルジョンを用いた単層単層弾性塗料被膜は耐雨だ れ汚染性良好で、且つ乾燥初期の耐水性にも優れてい る。

[0002]

【従来の技術】単層弾性塗料は、単層の仕上げでクラッ ク追従性、高光沢を具備するためリシン等の塗り替えで 多く用いられている。しかし、クラック追従性のためそ・40 それ等の使用量を特定することにより、課題を解決し本 の塗膜は柔らかくタックを有するため汚れやすいという*

「1. 炭素数1~12のアルキル基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル

スチレン

不飽和カルボン酸

アミド基含有アクリル系単量体

からなる全単量体に対し0.5~10.0重量%の重合 性アニオン性界面活性剤及び重合性ノニオン性界面活性 剤の両界面活性剤を用いて乳化重合して得たガラス転移 50 2. 95~30 重量部

2

 $5 \sim 70$ 重量部

0.5~10.0重量部

0.5~10.0重量部

*欠点を有する。そのためクラック追従性を犠牲にし、塗 性アニオン性界面活性剤及び重合性ノニオン性界面活性 10 膜を硬くすることによりタックを抑え低汚染化の試みが 行われている。塗膜を硬くすると塗膜全体の汚染はある 程度低減される方向に進む。しかし、この方法では雨水 が流下しやすい箇所に発生する「雨だれ汚染」を低減す ることはできない。この「雨だれ汚染」は雨だれがつい ている部分とついていない部分では汚れの差が非常には っきりするため建物の美観を損ね問題となっている。雨 だれ汚染を低減化するためいろいろな試みが行われてお b, Techno-Cosmos 1992, Sep V ol. 2 (P. 80~84), 髙分子44巻1995年 20 5月号(p-307),建築仕上技術1993年10月 号(P74~77),建築仕上技術1995年1月号 (P49~52)等では塗膜表面を親水化したり、水性 ポリマーをブレンドしたりする検討が行われている。し かしながら、塗膜の親水性が高くなり過ぎると、単層弾 性塗料が具備すべき耐水性、特に乾燥初期の耐水性が低 下して、施工後の降雨で塗膜が流出したりフクレてしま うという問題が発生する。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は雨だれ汚染し 30 難く、且つ施工後の降雨で塗膜が流出せずフクレない充 分な初期耐水性を有する単層弾性塗料用のエマルジョン を提供する。具体的には、塗膜の親水性と乾燥初期の耐 水性を両立し、かつ高光沢、伸度、強度、付着性を有す る塗料用のエマルジョンを提供することである。

【課題を解決するための手段】本発明は、親水性の付与 としてアミド基を有するアクリル系単量体を用い、乾燥 初期の耐水性向上のために乳化剤として重合性アニオン 性界面活性剤と重合性ノニオン性界面活性剤を併用し、 発明を完成した。本発明は、

95~30 重量部

5~70 重量部

0.5~10.0重量部

0.5~10.0重量部

点-20~30℃の低汚染型単層弾性塗料用エマルジョ ン。

炭素数1~12のアルキル基含有(メタ)アクリ

ル酸アルキルエステルが (メタ) アクリル酸メチル、 (メタ) アクリル酸ブチル、 (メタ) アクリル酸2-エ チルヘキシルから選んだ1または2以上である、1項に 記載された低汚染型単層弾性塗料用エマルジョン。

- 3. アミド基含有アクリル系単量体がアクリルアミド 及び/またはメタアクリルアミドである。1項または2 項に記載された低汚染型単層弾性塗料用エマルジョン。
- 1項ないし3項のいずれか1項に記載された共単 量体にヒドロキシル基含有不飽和単量体、アルコキシシ 体、アセトアセチル基含有不飽和単量体のうち1または 2以上を加えて共重合した低汚染型単層弾性塗料用エマ ルジョン。」に関する。

【0005】本発明で使用する炭素数1~12のアルキ ル基を含有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルと しては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル 酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アク リル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシ ル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アク リル酸ラウリル等があげられる。炭素数1~12のアル 20 キル基含有する (メタ) アクリル酸エステルを共重合さ せたものは、耐候性、耐水性、ガラス転移点をコントロ ールし塗膜硬度を調整する上で好ましく、特に、(メ タ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、ア クリル酸2-エチルヘキシルの1または2以上が好まし い。その使用量は95~30重量部である。30重量部 より少ないと耐候性が充分でなくガラス転移点も所望の 温度に調整できない。95重量部より多いと光沢の調整 がしずらくなる。本発明で使用するスチレンは光沢を向 上させ、ガラス転移点を調整させるために使用する。ま たスチレンではエマルジョンの原料コスト低減のために も有利である。その使用量は、5~70重量部である。 5重量部より光沢が充分でなく、70重量部より多いと 耐候性が低下し、塗膜の伸度も低くなる。

【0006】本発明で使用する不飽和カルボン酸は、ア ルカリサイドで電離し電気二重層を形成させエマルジョ ン粒子を安定化させるために用いるもので、例えばアク リル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタ コン酸等が挙げられる。その使用量は0.5~10.0 重量部で0.5重量部より少ないと粒子が不安定とな り、10.0重量部より多いと耐水性が不良となる。

【0007】本発明で使用するアミド基含有アクリル系 単量体は塗膜表面を親水化させるために使用する。本発 明者は各種の親水性基含有の単量体を共重合し検討した が、耐雨だれ汚染性を向上させかつ乾燥初期の耐水性に 悪影響を与えないものはアミド基含有(メタ)アクリル* *酸エステルが最良であった。具体的にはアクリルアミ ド、メタクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリ ルアミド、N. N-ジメチルアクリルアミド、N-イソ プロピルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミ ド、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド等が挙げら れる。好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミドで ある。その使用量は0.5~10.0重量部である。好 ましくは1.5~6.0重量部である。

【0008】これ等の単量体以外に共重合可能な単量体 リル基含有不飽和単量体、グリシジル基含有不飽和単量 10 が使用できる。例えば、親水性の調整に用いられるアク リル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキ シメチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等の ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステル、粒子 内部を架橋させ親水性、耐アルカリ性を向上させるため のビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラ ン、ビニルトリス (β-メトキシエトキシ) シラン、ビ ニルメチルジメトキシシラン、ァーメタクリロキシプロ ピルトリメトキシシラン、ァーメタクリロキシプロピル メチルジメトキシシラン、ァーアクリロキシプロピルト リメトキシシラン等のアルコキシシリル基含有不飽和単 **量体、グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル** 基含有不飽和単量体、アセトアセトキシエチル(メタ) アクリレート、アセト酢酸アリル等のアセトアセチル基 含有不飽和単量体などの官能性単量体、その他、エチレ ン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等も使用 できる。また、重合性不飽和結合を2以上もつジビニル ベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌ レート、テトラアリルオキシエタン、テレフタル酸ジア リル、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポ 30 リエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリブ ロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、メトキシ ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、メト キシポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート 等も使用できる。

> 【0009】とれ等の単量体を共重合してエマルジョン ポリマーが得られるが、そのポリマーのガラス転移点は -20~25℃である必要がある。ポリマーのガラス転 移点は塗膜の伸び及び汚染性に大きく影響し、25℃よ り高いと塗膜の伸びが少なく弾性塗料としてのクラック 40 追従性に欠ける。-20℃より低いと塗膜のタックが強 くなり、汚れが吸着し易くなり好ましくない。このガラ ス転移点はエマルジョンフィルムからも実測できるが、 下記式にて計算上求めることができる。本発明で指定す るガラス転移点は計算上で求められたものである。式 [0010]

【数1】

$$\frac{1}{\text{Tg}} = \frac{w_1}{\text{Tg}_1} + \frac{w_2}{\text{Tg}_2} + \frac{w_3}{\text{Tg}_3} + \cdots + \frac{w_n}{\text{Tg}_n}$$

5

```
[0011]
```

 $W_1 + W_2 + W_3 + \cdots + W_n = 1$

 Tg_1 、 Tg_2 、 Tg_3 、 Tg_n は各ホモポリマーのガラス転移点(絶対温度)

【0012】次に本発明で使用する重合性のアニオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤について説明する。これ等は乳化重合における乳化剤として作用するもので、その構造に重合性基として重合性二重結合を持つものが使用される。この重合性二重結合の存在により、他の単量体と化学結合するため粒子表面に強固に結合し、通常の界面活性剤を使用したときに存在する粒子表面に吸着していないフリーの乳化剤がないので塗膜の耐水性を低下させることがないのである。また、重合性の界面活性剤でアニオン性と非イオン性を併用することに本発明の特徴がある。これは、高い耐水性を維持しつつ重合安定性や塗料適性を満足させるためである。

【0013】また、重合性のアニオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤の使用量は全単量体に対し0.5~10.0重量%が適当である。0.5重量%より少ないと反応系の乳化剤が不足して良好なエマルジョンとならない。10.0重量%より多いと未反応の乳化剤が多くなり、耐水性を低下せしめる。具体的には、

[0014] [化1]

[0015] R', R2: H, CH3,

 R^3 : C_{7-2} のアルキル、アルケニル基、

M: アルカリ金属、アンモニウム基、

[0016] [化2]

COOCH₂ CH₂ OOCC = CH₂

COOCH₂ CH₂ SO₃ M

[0017]R:H, CH,

M: アルカリ金属、アンモニウム基、アミン、

[0018]

[化3]

R | CH₂ = CCOO (AO) $_{\rm R}$ SO $_{\rm 3}$ M

[0019]R:H, CH,

A:アルキレン基、

n:2以上の整数、

M: 1価, 2価の陽イオン、

[0020]

[{£4}

 \mathbb{R}^1

 $CH_2 = CCH_2$ (AO) n OOCCHSO3 M

R2 OOCCH2

(0021)R':H, CH,

R²:非置換または置換炭化水素基等、

A: C_{2~4}のアルキレン基, 置換アルキレン基、

n:0,正数、

[0022]

【化5】

R¹ ОН

 $CH_2 = CCH_2 OCH_2 CHCH_2 OOCCHSO_3 M$

 R^2 (AO) n OOCCH₂

 $[0023]R^1:H,CH_3$

R² :非置換または置換炭化水素基等,アミノ基、

A: C₂ ~ 4 のアルキレン基、

 $n: 0 \sim 100$

M: 1価, 2価の陽イオン、

[0024]

【化6】

O- (AO) n SO3 M

【0025】R¹:Co~」。のアルキル基等、

 $R^2: H, C_{a-1}$ のアルキル基等、

R³:H,プロペニル基、

A:C2~4のアルキレン基、置換アルキレン基、

M:アルカリ金属等、

 $n: 1 \sim 200$,

40 [0026]

【化7】

R1

CH₂ = CCH₂ OCH₂

CHO (AO) L SO3 M

CH2 O (AO) m R²

50 [0027]R1:H, CH,

```
R<sup>2</sup>:C<sub>8~24</sub>の炭化水素基等、
                                            *【0031】R:C。~22炭化水素基、
A:C2~4のアルキレン基、
                                              M: アルカリ金属、アンモニウム基、
M: H. アルカリ金属、アルカリ土類金属等、
                                               [0032]
L: 0 \sim 20.
                                               [化10]
m: 0 \sim 50
                                                         CHCOO (AO) R
[0028]
[化8]
                                                         CHCOOM
                   ОН
                                               【0033】R:アルキル、アルキルフェニル、
      CHCOOCH2 CHCH2 SO3 M
                                          10 A:エチレン、
                                              M: アンモニウム, アミン, アルカリ金属、
      CHCOOR
                                              m: 9, 12, 14, 28
                                               [0034]
【0029】R:Ca~s2炭化水素基、
                                               【化11】
M: アルカリ金属、アンモニウム基、
                                                         R^{1}
[0030]
【化9】
                                                  CH_2 = CCO(OCH_2 CH_2)_n OR^2
                     ОН
                                               [0035]R':H, CH,
    CH_2 = CCOOCH_2 CHCH_2 SO_3 M
                                          20 R^2: H, CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> - (CH<sub>2</sub>) -H,
                                              n: 4 \sim 30
          CH<sub>2</sub> COOR
                                               [0036]
                                               【化12】
                                          CH3
                CH_2 = CCOO(C_2H_4O)_x(CHCH_2O)_y(C_2H_4O)_zR^2
[0037] R^1, R^2: H, CH_3,
x:0\sim100
y:0\sim10
                                                  CH2 = CCH2 OCH2
z:0\sim100
1 \le x + y + z \le 100
                                                                CHO (AO), H
[0038]
【化13】
                                                                CH_2 O(AO)_m R^2
                                              [0041]R':H.CH,
                                              R<sup>2</sup>: C<sub>8~24</sub>の炭化水素基, アシル基、
                                              A:C2~ のアルキレン基、
【0039】R1:Ce~18のアルキル基等、
                                              L: 0 \sim 100
R<sup>2</sup>:H, C<sub>e~1</sub>。のアルキル基等、
                                          40 m: 0 \sim 50.
R<sup>3</sup>:H,プロペニル基、
                                              [0042]
A:C2~ のアルキレン基、置換アルキレン基、
n: 1 \sim 200.
                                               \cdot CH<sub>2</sub> = CCOO (A<sup>1</sup> O) _{II} R<sup>1</sup>
[0040]
【化14】
                                                        (CH_2)_{l} COO(A^2O)_{n} R^2
                                              【0043】R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>:H, C<sub>1~</sub>。の炭化水素
                                              基、アシル基、
                                          50 A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>: C<sub>2~4</sub>のアルキレン基, 置換アルキレン
```

基.

L:1,2,

m, n:0, 正数、

 $m+n \ge 3$.

R¹, R² がいずれもHである場合はm. n≥1. 等の 反応性ノニオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0044】その他エマルジョンの安定性を向上するた めに非反応性界面活性剤も併用可能である。ただし耐水 性を低下させるのでその量は制限して使用する。非反応 塩、アルキルまたはアルキルアリルスルホン酸塩、ジア ルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性界面活性剤、ア ルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベ ンジルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性 剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポ リオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレ ンカルボン酸エステル等のノニオン性界面活性剤などが 例示される。

【0045】重合におけるラジカル開始剤としては、通 でき、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸 塩系、過酸化水素、 t - ブチルハイドロパーオキシド、 アゾビスアミジノプロバンの塩酸塩等の水溶性タイプ、 ベンゾイルパーオキシド、キュメンハイドロパーオキシ ド、ジブチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシ ド、クミルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオ キシオクトエート、アゾビスイソブチニトリル等の油溶 性タイプなどが挙げられる。さらに開始剤に酸性亜硫酸 ナトリウム、ロンガリット、アスコルビン酸等の還元剤 を組み合わせたレドックス系も使用できる。

【0046】重合は、通常の乳化重合でよく、全単量体 を一括して反応缶に仕込むバッチ式、単量体を反応中随 時滴下する滴下式、また滴下式において単量体、水及び 乳化剤を予め乳化してモノマーエマルジョンとして滴下 10

する方法が使用できる。所望により、光沢向上のための 重合度の調整に用いる連鎖移動剤、最低造膜温度を調整 する造膜助剤、塗膜の柔軟性を改良する可塑剤、増粘 剤、消泡剤、防腐剤、凍結防止剤などの添加剤を使用す ることができる。

[0047]

【発明の実施の形態】本発明のエマルジョンは、予め単 量体と水を界面活性剤を用いて乳化分散させモノマーエ マルジョンを作成し、次いで水と界面活性剤を仕込み昇 性乳化剤としては、アルキルまたはアルキルアリル硫酸 10 温した反応缶に先に作成したモノマーエマルジョンを滴 下し、開始剤を適宜に添加して乳化重合して得られる。 [0048]

【実施例】

実施例1

反応缶に水445重量部、酢酸ソーダ2.5重量部、ア ニオン性重合性界面活性剤1重量部、ノニオン性重合性 界面活性剤8重量部、アニオン性界面活性剤2.5重量 部を仕込み、これに水484重量部、アニオン性重合性 界面活性剤14重量部、ノニオン性重合性界面活性剤 常の乳化重合に用いられるものであれば、いずれも使用 20 9.5重量部、アニオン性界面活性剤8.5重量部、ス チレン423重量部、2-エチルヘキシルアクリレート 417重量部、メチルメタアクリレート217重量部、 80%アクリル酸水溶液24.5重量部、メタアクリル アミド28.5重量部を乳化混合したものを滴下し、温 度を80℃にコントロールして開始剤に5%過硫酸アン モニウム61.5重量部を滴下して乳化重合する。重合 終了後アンモニア水にて中和し、不揮発分50%のエマ ルジョンを得た。得られたエマルジョンの計算上のTg は11.5°Cであった。

【0049】実施例2~9

表1の重合組成に基づきその他は実施例1と同様にして 各エマルジョンを得た。

[0050]

【表1】

				·						
				臭		脻		湧		
			2	3	4	5	6	7	8	9
	*	445	445	445	477	455	463	474	445	445
	酢酸ソーダ	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
仕	アニオン性重合性界面活性剤	1_	1	1		1	1	1	1	
込	ノニオン性重合性界面活性剤 (80%水溶液)	8	8	8	8	8	8	8	8	8
4	アニオン性界面活性剤 (5.0%★液液)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ノニオン住界面活性剤 (80%水溶液)								,	
	7K	484	484	484	484	484	484	484	484	484
	アニオン件重合性界面活件剤	14	14	14	14	14	5	5	75	
乳	ノニオン性重合性界面活性剤 (80%水液液)	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9. 5	9.5	9.5	9.5
化	アニオン性界面活性剤 (50%水溶液)	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
ŧ	ノニオン性界面活性剤 (8.0%水溶液)									
_ [スチレン	423	423	423	423	423	423	423	423	423
7	2-エチルヘキシル アクリレート	417	417	417	417	417	417	417	454	370
7	メチルメタアクリレート	017								
*	80%アクリル酸	217	217	217	217	· 217	217	217	180	264
	メタクリルアミド	24.5 28.5	24.5 15.9	24.5 52.9	24.5 28.5	24.5 28.5	24.5 28.5	24, 5 28, 5	24.5 28.5	24.5 28.5
•	アセトアセトキシ		10.9	72.3		10.3			40.5	-60.3
ļ	<u>エチルメタクリレート</u>				31.7		31.7	31.7		ļ
	グリシジルメタクリレート					10.6		10.6		
	会 計	2085	2072.4	2119.4	2148.7	2105.6	2125.7	2147.3	2076	2076

【0051】比較例1(アミド基含有アクリル系単量体 20米を過小に使用した例)

を使用しなかった例)

表2の重合組成に基づきその他は実施例1と同様にして 各エマルジョンを得た。

【0052】比較例2(重合乳化剤を使用しなかった 例)

表2の重合組成に基づきその他は実施例1と同様にして 各エマルジョンを得た。

【0053】比較例3(アミド基含有アクリル系単量体*

表2の重合組成に基づきその他は実施例1と同様にして 各エマルジョンを得た。

【0054】比較例4(アミド基含有アクリル系単量体 を過剰に使用した例)

表2の重合組成に基づきその他は実施例1と同様にして 各エマルジョンを得た。

[0055]

【表2】

			E. I	2 (9)	
	·	1	2	3	4
	水	445	432	445	445
1	酢酸ソーダ	2.5	2.5	2.5	2.5
仕!	アニオン性重合性界面活性剤	1			1
込	ノニオン性重合性界面活性剤 (80%水溶液)	8		8	8
み	アニオン性界面活性剤 (50%水溶液)	2.5	4.6	2.5	2.5
	ノニオン性界面活性剤 (80%水溶液)		9.9		
	水	484	484	484	484
	アニオン性重合性界面活性剤	14	11	14	14
乳	ノニオン性重合性界面活性剤 (80%水溶液)	9.5		9.5	9.5
化	アニオン性界面活性剤 (50%水溶液)	8.5	14.7	8.5	8.5
ŧ.	ノニオン性界面活性剤 (80%水溶液)		12.1		
	スチレン	423	423	423	423
7	2-エチルヘキシル アクリレート	417	417	417	417
マ	メチルメタアクリレート	217	217	217	217
	80%アクリル酸	24.5	24.5	24.5	24.5
1	メタクリルアミド		28.5	3.2	116
	アセトアセトキシ エチルメタクリレート				
	グリシジルメタクリレート				
	승 計	2056.5	2074.6	2059.7	2172 5

【0056】評価

※た。

(塗料の作成) 下記塗料処方にて単層弾性塗料を作成し※

13

エチレングリコール

14重量部 顔料分散剤 9. 2重量部

防腐剤 2重量部 消泡剤 1 重量部

酸化チタン 93重量部 炭酸カルシウム 93重量部

これを、サンドミルでグラインディングし顔料ペースト* *とする。次に、

ウレタン系増粘剤水溶液

エマルジョン 565重量部

14%アンモニア水 5. 5重量部

ブチルセロソルブ/水(1/2) 8 4 重量部 テキサノール 44重量部

消泡剤 2重量部 アクリル酸系増粘剤水溶液 28重量部

を加え、撹拌した。 (評価試験)

(1) 乾燥初期耐水性

溶剤系塩素化ポリオレフィンシーラーを塗工したスレー ト板に塗料を2mm厚(ウエット)で塗工し、24時間 室温で乾燥し、24時間水浸漬して塗膜の流出やブリス 20 スレート板に雨だれが発生する。) ターの発生がないかを確認する。

塗膜の流失、ブリスターの発生あり………× 塗膜の流失、ブリスターの発生なし………○

(2) 耐雨だれ汚染性

エマルジョン型のアクリル系シーラーを塗工したスレー ト板に塗料をローラーにて2度塗りし平均2mm厚(ウ※ ※エット)のパターン模様に塗工する。室温で1週間乾燥 させ、屋外の雨だれ試験装置に設置する。(雨だれ試験 装置:雨だれが発生しやすいように、スレート板の上部 にプラスチック製の波板を、スレート板に直角より10 ・ 程斜め上取付けたもので、降雨の際は、波板の谷より

明らかに雨だれ汚染あり………× ほとんど雨だれ汚染なし………○

評価結果を表3に示す。

[0057] 【表3】

2 4 重量部

		実				施 例					比較例 ′			
L		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
評	エマルジョン不揮発分 (%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	Tg	11.5	11.3	13.5	12.2	11.5	12.2	12.6	5.2	19.3	9.3	11.5	9.6	17.7
665	乾燥初期耐水性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×	0	×
	耐雨だれ汚染性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×	0	×	0

[0058]

【発明の効果】本発明のエマルジョンは雨だれ汚染性が★

★極めて低く、施工後の降雨により塗膜のフクレや流出が 生じない高い初期耐水性を有する優れた効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.6 識別記号 FI 庁内整理番号 技術表示箇所 CO8F 220/10 MLYC 0 8 F 220/10 MLY

(CO8F 220/10

212:08

220:04

220:56)

```
【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】平成16年8月12日(2004.8.12)
【公開番号】特開平10-46099
【公開日】平成10年2月17日(1998.2.17)
【出願番号】特願平8-232418
【国際特許分類第7版】
  C 0 9 D 133/06
  C 0 9 D 125/08
// C08F
           2/22
  C 0 8 F
           2/26
  C 0 8 F
           2/30
  C 0 8 F 220/10
 (C 0 8 F 220/10
  C 0 8 F 212:08
  C 0 8 F 220:04
  C 0 8 F 220:56
               )
[FI]
  C 0 9 D 133/06
                PFY
  C 0 9 D 125/08
                 PFB
  C 0 8 F
          2/22
                 MBY
  C 0.8 F
          2/26
                 MBU
  C 0 8 F 2/30
                 MBY
  C 0 8 F 220/10
                 MLY
  C 0 8 F 220/10
  C 0 8 F 212:08
  C 0 8 F 220:04
  C08F 220:56
```

【手続補正書】

【提出日】平成15年7月24日(2003.7.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 4.

【補正方法】変更

【補正の内容】

[0004]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、親水性の付与としてアミド基を有するアクリル系単量体を用い、乾燥初期の耐水性向上のために乳化剤として重合性アニオン性界面活性剤と重合性ノニオン性界面活性剤を併用し、それ等の使用量を特定することによって、前記課題を解決し得ることを見い出した。

本発明による低汚染型単層弾性塗料用エマルジョンは、

炭素数1~12のアルキル基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル

95~30 重量部

スチレン

5~70 重量部

不飽和カルポン酸

0.5~10.0重量部

アミド基含有アクリル系単量体

0.5~10.0重量部

からなる全単量体に対し $0.5\sim10.0$ 重量%の重合性アニオン性界面活性剤および重合性ノニオン性界面活性剤の両界面活性剤を用いて乳化重合して得た、ガラス転移点 $-20\sim30$ $\mathbb C$ のエマルジョンである。

本発明の一つの好ましい様態によれば、前記の炭素数1~12のアルキル基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸プチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルから選択される1または2以上のものである。本発明の別の一つの好ましい様態によれば、前記のアミド基含有アクリル系単量体は、アクリルアミドおよび/またはメタアクリルアミドである。

本発明のさらに好ましい態様によれば、前記したいずれかの態様において、低汚染型単層 弾性塗料用エマルジョンは、前記の共単量体に、ヒドロキシル基含有不飽和単量体、アル コキシシリル基含有不飽和単量体、グリシジル基含有不飽和単量体、アセトアセチル基含 有不飽和単量体のうちの1または2以上を加えて共重合してなるものである。